

C 08 d 7/02

25(1) B 3

C 08 c 11/68

22 D 6

B 01 f 17/16

87 A 11

C 09 j 3/12

24 J 3

E 01 c 7/24

86(3) D 312.1

E 02 d 3/14

特 許 公 報

④ 公告 昭和 48 年(1973) 4 月 9 日

発明の数 1

(全 9 頁)

1

2

⑤ カチオン性ゴム・アスファルト混合エマルジョン

⑥ 特 願 昭 4 4 - 7 9 8 8 6

⑦ 出 願 昭 4 4 (1 9 6 9) 1 0 月 6 日

⑧ 発 明 者 恩知綱太郎

東京都世田谷区若林 2 の 3 0 の 2

⑨ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社

東京都中央区京橋 1 の 1

⑩ 代 理 人 弁理士 大野善夫

図面の簡単な説明

第 1 図はゴム・アスファルトの組成比に基づく耐熱性の変化を示すグラフ、第 2, 3 図はゴム・アスファルト組成比に基づく接着強度の変化を示すグラフ、第 4 図は養生時間と初期(湿時)接着強度との関係を示すグラフである。

発明の詳細な説明

本発明は、接着剤、コーキング材、シーリング材、防水施工材、道路舗装材並びに土質改良安定化材などの用途に好適なカチオン性ゴム・アスファルト混合エマルジョンに関するものである。

在来のラテックス、エマルジョンタイプの諸製品は殆んどアニオン性であり、これ等を広義の接着、結合剤に応用した場合、その共通の欠点は水に弱いことや強度が出るまでに長時間を要することなどで、水分や溶剤などの逃散によつて固ましくみから見ても宿命的なものと考えられていた。

しかるにカチオン性エマルジョンの場合には、多くの被着体の表面は水分の存在下に(-)荷電するためカチオン帯電粒子と吸引接着し、そのため短時間内に強い膜層をつくり、耐水性が格段にすぐれていることがわかった。そのよい例がアスファルトエマルジョンで、先進諸国においていずれも数年内の短期間に道路舗装用アスファルトエマルジョンが従来のアニオン性のものから一挙にカチオン性のものに転換された。

このカチオン性アスファルトエマルジョンの造膜メカニズムの解明に伴ない道路舗装工法も進歩したが、アスファルトそのものの物性の限界が一つの障壁となつていたので、ゴムなどの配合による改善が各方面で試みられている。アスファルトは複雑な炭化水素の蒸留残渣であり、ストレート、ブローンの種別を問わず、分子量は数千以下のオーダーであり、スチレンーブタジエンゴム(SBR)が数十万に及ぶオーダーであるのに比べると、分子エネルギーの桁が違つて、接着皮膜の強度や耐熱性が劣ることは第 1 - 3 図に見られるとおりである。ゴムをアスファルト、タールなどのピチウメンと混合する手段は色々講ぜられているが、カチオン性アスファルトエマルジョンに対しては下記 3 方法が知られている。

- (1) アスファルトと固形ゴムの親練り(マスターバッチ)をつくり、これを更に大量のアスファルト中に分散させ、常法の如く加熱流動化してカチオン性エマルジョンに乳化する。
- (2) 上記の固形ゴムの代りに粉末化ゴムを用いる。
- (3) ラテックスのゴム微粒子を混合するのが最も合理的であるが、カチオン性アスファルトエマルジョンに混合可能なラテックスは得がたいので、便法として大量のノニオン性界面活性剤を添加した後酸性化し、混合可能とする。

上記(1), (2)の方法において、高粘度のゴムが容易にアスファルト中に微細粒子として分散することは考えられず、また当然この過程でゴムの解重合が起る筈であり、その後の乳化作業そのものも不完全化し合理的な方法とは言えない。(3)の方法の酸性化ラテックスは、塩酸その他の酸を加えて酸性化する際に先ずアニオン界面活性剤が分解してゴム粒子が凝集することを防止するため、その手段として大量のノニオン界面活性剤を添加している。この酸性化ラテックスをカチオン性アスファルトエマルジョンに加えた場合、混合相中のカチオン総量が不足を来たすので、エマル

3

ジョンそのものが不安定化しカチオン特性も低下する一方、過量のノニオンにより耐水性や接着力は著しく劣つたものとなり、アスファルトにわざわざ高価なゴムを配合する意義は失われてしまう。

本発明者は、ゴムをカチオン性アスファルトエマルジョンに配合して最も大なる効果を挙げる方法について検討を重ねた結果、ゴム粒子の平均粒子径が0.1ミクロン以上、固形分濃度が40%以上のアニオン性SBRラテックスに、カチオン化剤としてアルキルアミンにエチレンまたはプロピレンオキシドを結合させたカチオン界面活性剤を加えた後酸性化して得られたカチオン性SBRラテックスを使用するときは、接着剤、コーキング材、シーリング材、防水施工材、道路舗装材並びに土質改良安定化材などの用途に極めて好適なカチオン性ゴム・アスファルト混合エマルジョンが得られることを見出し、この知見に基づいて本発明を達成した。即ち本発明は、ゴム粒子の平均粒子径が0.1ミクロン以上、固形分濃度が40%以上のアニオン性SBRラテックスに、カチオン化剤としてアルキルアミンにエチレンまたはプロピレンオキシドを結合させたカチオン界面活性剤を加えた後酸性化し、かくして得られたカチオン性SBRラテックスとカチオン性アスファルトエマルジョンとを配合したことを特徴とするカチオン性ゴム・アスファルト混合エマルジョンである。

アスファルトエマルジョンにゴムラテックスを配合する際の重要な問題は、

(1) カチオン性アスファルトエマルジョンは、代表的な例として舗装用途のものについて言えば、温度や種類や施工法などに応じて最も的確、迅速にエマルジョンが破れてアスファルト粒子が骨材の表面に定着するようにカチオン剤の種類と量を調整し、且つ必要最小限度の量に抑えている。この微妙なバランスをゴムラテックスの配合により狂わすことは最も避けねばならない。ゴムの配合量は普通はアスファルトに対して少ないが、しかし粒子径がアスファルトのその1/10程度に小さいので、比較にならない大きい割合の界面活性剤を必要とするので、従つて配合すべきラテックスの界面活性剤の種類と量とは重大な結果をもたらすことは当然のことである。

(2) ゴムラテックスそのものの性格、例えば粒子

4

の大きさや濃度などが適当でないと、アスファルトエマルジョンに配合してもよい結果が得られない。とくにアスファルトに対して比較的少量のゴム分を配合してすぐれた成績を挙げさせるためには原ラテックスの性状に制約があり、これを無視することは許されない。

本発明は上述の各種用途に好適なカチオン性ゴム・アスファルト混合エマルジョンを提供するものである。アスファルト、タール等のビチューメン類に配合して特徴を発揮させることができるゴムの種類は少なくないが、本発明においては普通のアニオン性SBRラテックスを出発物質とし、これをカチオン性化して使用する。

従つて、このアニオン性ラテックスを用いてカチオン性ラテックスに変性化する方法、条件が重要である。これを(A)、(B)2項に別けて説明する。

(A) SBRラテックスの選定条件

ラテックスのゴム粒子の大きさと濃度とは最も重要である。市販品について見ても、粒子径は0.01乃至0.6ミクロンに亘つて多くの種類があり、濃度も20%付近より73%程度に至っている。アスファルトエマルジョンの粒子径は普通数ミクロン内外で、濃度は60%前後である。適正量の界面活性剤、保護コロイドを添加しても、粒子径や濃度が著しく異なる両種のエマルジョンを安定的に混和することは極めて困難で、ゴム分の上層への分離も防ぐことがむづかしく、カチオン性のバランスを保つことも不可能に近い。実験の結果、この目的に適したSBRラテックスは、平均粒子径が0.1ミクロン以上、好ましくは0.2ミクロン以上、固形分濃度が40%以上、好ましくは50%以上であることを認めた。市販品としてはJSR0561(平均粒子径0.3ミクロン、濃度69%)NIPOL4850(粒子径0.2~0.3ミクロン、濃度63%)などが入手できる。これらのラテックスは次項のカチオン界面活性剤等を添加し塩酸等で変性される。

(B) ラテックス変性化のため加えるべき界面活性剤

この目的に供し得るカチオン化剤としては、極めて限られた化学構造のものしかカチオン化を成功させ得ず、製品の応用価値に関しても決定的重要性をもつ。ゴムラテックスのカチオン化変性は、既に多くの人によつて多種類の界面活性剤を用いて試みられているが、安全な成果を挙げた報告は

5

ない。原ラテックスの殆んどは脂肪酸石ケン或いはその類似物によつて乳化されており、そのものまたは酸によつて分解された後の脂肪酸は、普通のカチオン界面活性剤の大部分と反応して無用、有害な化合物をつくり、アニオン性合成ゴムラテックスをカチオン性のものに転換することは至難である。

本発明においては、アニオン性ラテックスに加えて先ず脂肪酸石ケン等と有益な附加反応物をつくるカチオン界面活性剤を選び、このカチオン界面活性剤を加えて安定化している原ラテックスに、後記の如く必要に応じて他の界面活性剤を加えるか、若しくは加えずして塩酸その他の酸を注下してpH 6乃至2にし、カチオン性ラテックスを得ることを骨子としている。上述の必須カチオン界面活性剤としては、アルキルアミン類のエチレンまたはプロピレンオキサイド付加反応物に限られ、アミンとしてはモノ、ディトリ各タイプのものが使用可能であるが、特にデアミンタイプのもの、アルキル基としては飽和或いは不飽和の炭素数8乃至18のもの、エチレンまたはプロピレンオキサイド付加モル数5乃至20のものが好ましい。これらのものは、アニオン性ラテックスに混和して安定的であり、そのエマルジョンに10%濃度の塩酸を注下しても変化に耐える。かかる機能が発揮できる原理として推測できることは、カチオン界面活性剤のエチレンオキサイド基などの末端の-O-に、脂肪酸石ケンNaまたはKOCO-Rが付加して安定的で有益な化合物をつくり、次いで塩酸等により分解が起つても酸性下にカチオンとして充分な乳化力が発揮できるので、変性化の過程において凝固、エマルジョン破壊等が防止できるものと考えられる。上記のカチオン界面活性剤はSBRラテックスの変性について極めて重要で、本品のみにより目的を達することができるが、作業の円滑化や製品のカチオン性の調整のため、アルキルベタイン或いはイミダゾリンタイプなどの両性界面活性剤を併用することができる。また、大装置による量産或いは充填剤を加えるための安定化を目的として、界面活性剤全量の30%を超えない量のノニオン界面活性剤、例えばノニルフエノールエーテルのエチレンオキサイド付加物(付加モル数5乃至30)などの添加併用も妨げない。この範囲内のノニオン界面活性剤量ならば

6

カチオン性ゴム・アスファルトエマルジョンとしての挙動が明らかに認められる。既に上述したように、アルキルアミンのエチレンまたはプロピレンオキサイド付加物は単独の添加によりアニオン性ラテックスの変性化が充分に可能であるが、これを除いた場合には上記の両性界面活性剤やノニオン界面活性剤を単用或いは併用しても、ラテックスの変性化は成功しない。

上述の(A)、(B)各項の条件は本発明の重要な要件であるが、これ等を加えて酸性化するに当り、添加する酸については公知の技術以外に特別な条件はない。即ち、酢酸その他の有機酸が使用できるが、実用的には塩酸が最も適している。pHは応用目的により、pKタイプのアスファルトエマルジョンに混合する場合には2.5内外、MKタイプのものに対しては5-6内外に調整する。

既に述べたように、本発明のカチオン性ゴム・アスファルト混合エマルジョンは、道路舗装、コーキング、シーリング、接着、防水施工その他各般の目的に供せられるものであるが、その目的に応じて極めて多種類の処方が設定され得る。以下現今大量のものが実用化せられている代表的なMK-2タイプの市販アスファルトエマルジョンとの配合を例にとつて説明する。

第1図はゴム・アスファルトの組成比に基づく耐熱性の変化を示すグラフである。耐熱性の試験法は、 2.5×10 cmのスレート片をクロス状に本品で接着(接着面積 2.5×2.5 cm)、加熱器中に懸垂し、1時間以内に落下しないものを合格とした。グラフからアスファルト(MK-2)に対しSBRを増量すると耐熱性が格段に改善されることがわかる。第2図はゴム・アスファルトの組成比に基づく単軸引張試験による接着強度の変化を示すグラフ、第3図は同じく充填剤(珪砂粉末)を33%添加した場合のグラフを示す。第4図は養生時間と初期(湿時)接着強度との関係を示すグラフである。普通の接着剤は水分や溶剤の揮散或いは化学反応によつて緩慢に強度が上昇するが、本発明のゴム・アスファルト混合エマルジョンでは吸着現象が加わるので異常に早く強度が現われる。

次に実施例を挙げて、(A)アニオンラテックスの変性化、(B)応用目的に適した変性ラテックスとアスファルトエマルジョンの配合に別けて本発明

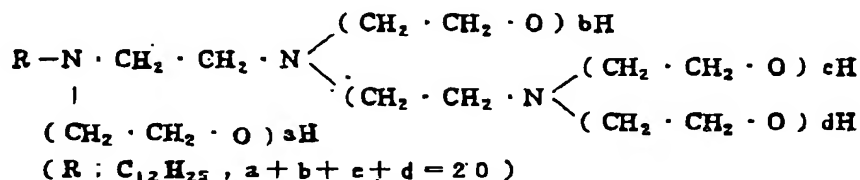
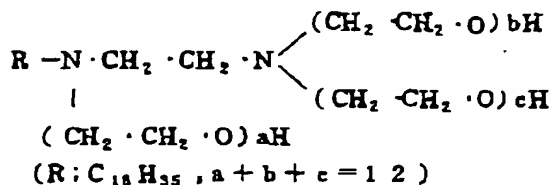
7

を更に具体的に説明する。

実施例

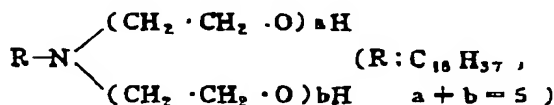
(A) ラテックスの変性化

(A-1) SBRラテックス (JSR、0561、平均粒子径 0.3μ 、全固形分 69%、pH 10) 5
145部にポリオキシエチレンアルキルアミン



2部を加え、アルキルベタイン型両性界面活性剤 2部を添加し、以下上例 (A-1) のとおりに処理する。アルキルベタイン型の代わりにアルキルイミダゾリン型のものも同様にして用いられる。変性化ラテックスの物性は殆んど変化はない。

(A-3) 上記ラテックス 145部にポリオキシエチレンアルキルアミン



1部と (A-1) で用いたアルキルチアミン、ポリオキシエチレン 2部とを加え、更にノニルフェノールエーテル、ポリオキシエチレン 1部を更に加えた後、前例 (A-1) と同様に処理する。但しこの場合 10%塩酸の添加量を 11部に増して pH 2とし、PKタイプのアスファルトエマルジョンに混合するに適したものをつくることも随意である。

(B) ゴム・アスファルト混合エマルジョンの用途

カチオン化変性ラテックスとカチオン性アスファルトエマルジョンとを適当な割合で配合することにより、接着剤、コーキング材、シーリング材、防水施工材、道路舗装材および土質改良安定化剤などとして比類のない効果を発揮するカチオン性ゴム・アスファルト混合エマルジョンが得られる。

* 3部を加えて充分に混合し、攪拌下に徐々に 10%濃度の塩酸 8.7部を添加する。得られるカチオン変性化ラテックスは pH 5、粘度 BM 175 CPS、固形分濃度 61.5%である。加硫しない単なる乾燥フィルム の物性を比較すると、300%モデュラスが原ラテックス $5.5\text{kg}/\text{cm}^2$ に対しカチオン化ラテックス $6.5\text{kg}/\text{cm}^2$ 、破断時の抗張力が原ラテックス $4.25\text{kg}/\text{cm}^2$ (伸び 1160) に対しカチオン化ラテックス $12.10\text{kg}/\text{cm}^2$ (伸び 1072%) である。

(A-2) 上記ラテックス 145部にポリオキシエチレンアルキルアミン

* シエチレンアルキルアミン

カチオン性ゴム・アスファルトエマルジョンの最大の応用価値を約言すると、カチオンアスファルトエマルジョンのすぐれた特性に対しその短所である強度の不足と感温性の不良をゴムとの配合により改良したものである。しかもカチオンアスファルトエマルジョンにゴムをラテックス状で効果的に混合することは不可能に近いとされていたのに対し、本発明はこれを解決したものである。以下に応用例の代表的なものを述べる。但し一つの応用目的に供する場合でも環境条件に応じてゴムとアスファルトとの配合比率をいろいろ変更したり、また必要に応じ充填剤を配合することも可能である。配合の処方によつて用途が厳格に指定されるものではないが、一応の目安となるので本実施例においてはゴムとアスファルトの比を 4段階に分類し、それに対応する用途を掲げる。以下各例ともに (A-1, 2, 3) のようにしてつくつた変性化ラテックス中の固形分とアスファルトエマルジョン中のアスファルト分との比率を示す。いずれも単純に両者を混合したものをそのまま使用する。

(B-1) ゴム・アスファルト比 2~10 ;

100付近の割合の配合エマルジョン

a. 道路舗装 : 各種の施工特徴と物性とを要求されるシーコート、スラリーシー、表面仕上げ、タックコートその他多くの用途がある。普

通アスファルトに対しゴム分 2~5%位のものが推奨される。

- b. プライマー及び防蝕塗装：防水施工、接着下地などのプライマーとして特に重要である。カチオン性エマルジョンは、乾燥してゴミが付着し、什荷電した表面にはそのままでは強力に接着しない場合があるのでプライマー塗装が必要となる。各種機器および工場床面、タンクなどの防蝕塗装にも優れている。ゴム分はアスファルト分に対し 10%程度が好適な場合が多い。
- c. 土地造成補強：脆弱な造成地や崖、傾斜面、砂漠などの風水凍蝕に対する防蝕材として撒布浸透させ固まらせる。普通ゴム分がアスファルト分に対し 10%程度のものを 2乃至 5 倍の水にうすめ撒布する。土質、環境に応じて加減し、少くとも相当の深さまでしみ込んで固化させる。多くの種類の土や岩石、特に珪酸分に富んだものなどに有効であるが、粘土質に類するものに対して卓効がある。

(B-2) ゴム・アスファルト比 10~30 : 100 付近の割合の配合エマルジョン

- a. 接着剤その 1：床用塩ビタイルの接着など、従来のアスファルト溶剤系接着剤の代りに使用される。諸物性を総合比較しても本品の方が大幅に優越している。ゴム分がアスファルト分に対して 30%程度のもので充分であり、繊維素誘導体などの増粘剤を加えて、保護コロイド兼増粘の作用を行なわせ、珪砂微細粉末を全量に対して 20~40%混合して接着剤とする。
- b. 防水施工材その 1：塗布して比較的厚い防水膜層を形成させることができる。耐水性がよく、濡れた場所、或いは施工 1, 2 時間後の大雨にも堪えるなど、施工上の利益は大きい。a 項の接着剤と同様のものを使用する。

(B-3) ゴム・アスファルト比 50~100 : 100 付近の割合の配合エマルジョン

- a. 防水施工材その 2：前例のものよりも接着強度や耐熱性のすぐれたものが望まれる用途に供する。防水施工法の種類は、塗布による防水膜層の形成（普通 2kg/cm^2 を使用）、ポリマーシートの貼りつけ（普通 500gr/m^2 を使用）、およびセメントモルタル防水工法とアスファルト加熱工法の 1 部置き換え、或いは全部の置き換えを含む。本発明の特色を発揮させるものと

して、(B-1) a の道路舗装の技術と組み合わせ、防水施工下地の不陸直し仕上げと、本品による防水層の表面仕上げなどのため、ゴム・アスファルトエマルジョンと骨材とを用いた 2~15mm の厚さの層をつくることも行なわれる。また、これらの表面仕上げ塗装のため、アルミニウム微粉を先ず本発明に採用しているカチオン化剤で処理した後、ゴム・アスファルトエマルジョン中に分散させて銀白色塗料などにつくることができる。なお本防水施工材は増粘のみしたものおよび増粘した後 20~40%程度の微細珪砂粉末などの充填剤を加えたものの両種が用途に応じて使用される。但、ゴム・アスファルトモルタル用などは増粘しない。

- b. 接着剤その 2：上記同様に性能のよりすぐれた接着用途に適し、主として陶磁器タイルの貼りつけ、ゴムや塩ビなどのシート類の接着などに用いられ、前者においては充填剤を配合したものを、後者においては充填剤のないものをコンタクト方式の両面塗りによつて使用する。

(B-4) ゴム・アスファルト比 100 : 20~80 付近の割合の配合エマルジョン

- a. コーキング、シーラント：建物廻りの各種間隙充填用途から、高架路のコンクリートジョイント、道路目地、その他多くの土木工事のジョイント部充填などに対して、本品は被着体の殆んどすべての材質によく接着し、湿潤状態でも確実に使用できるなど大きい特徴をもっている。安価な弾性充填材として最も有用なものである。但しエマルジョンであるため水分の逃散により肉やせするので、なるべく水分の少ない高濃度のものをつくる。既述各実施例における充填剤入りのものが普通 75% 以下の濃度で充分に実用には堪えるが、更に高濃度のものを得るためには次のように処理する。即ち、75%を超える特に高濃度のカチオン性アスファルトエマルジョンを配合するか、或いは上記のようにして得たゴム・アスファルト混合エマルジョンを約 80℃ 付近にまで加温して流動化したアスファルト中に攪拌混和して W/O タイプのエマルジョンとする。

⑦特許請求の範囲

- 1 ゴム粒子の平均粒子径が 0.1 ミクロン以上、固形分濃度が 40% 以上のアニオン性ステレンー

11

ブタジエンゴムラテックスに、カチオン化剤としてアルキルアミンにエチレンまたはプロピレンオキサイドを結合させたカチオン界面活性剤を加えた後酸性化し、かくして得られたカチオン性スチ

12

レン-ブタジエンゴムラテックスとカチオン性アスファルトエマルジョンとを配合したことを特徴とするカチオン性ゴム・アスファルト混合エマルジョン。

第1図

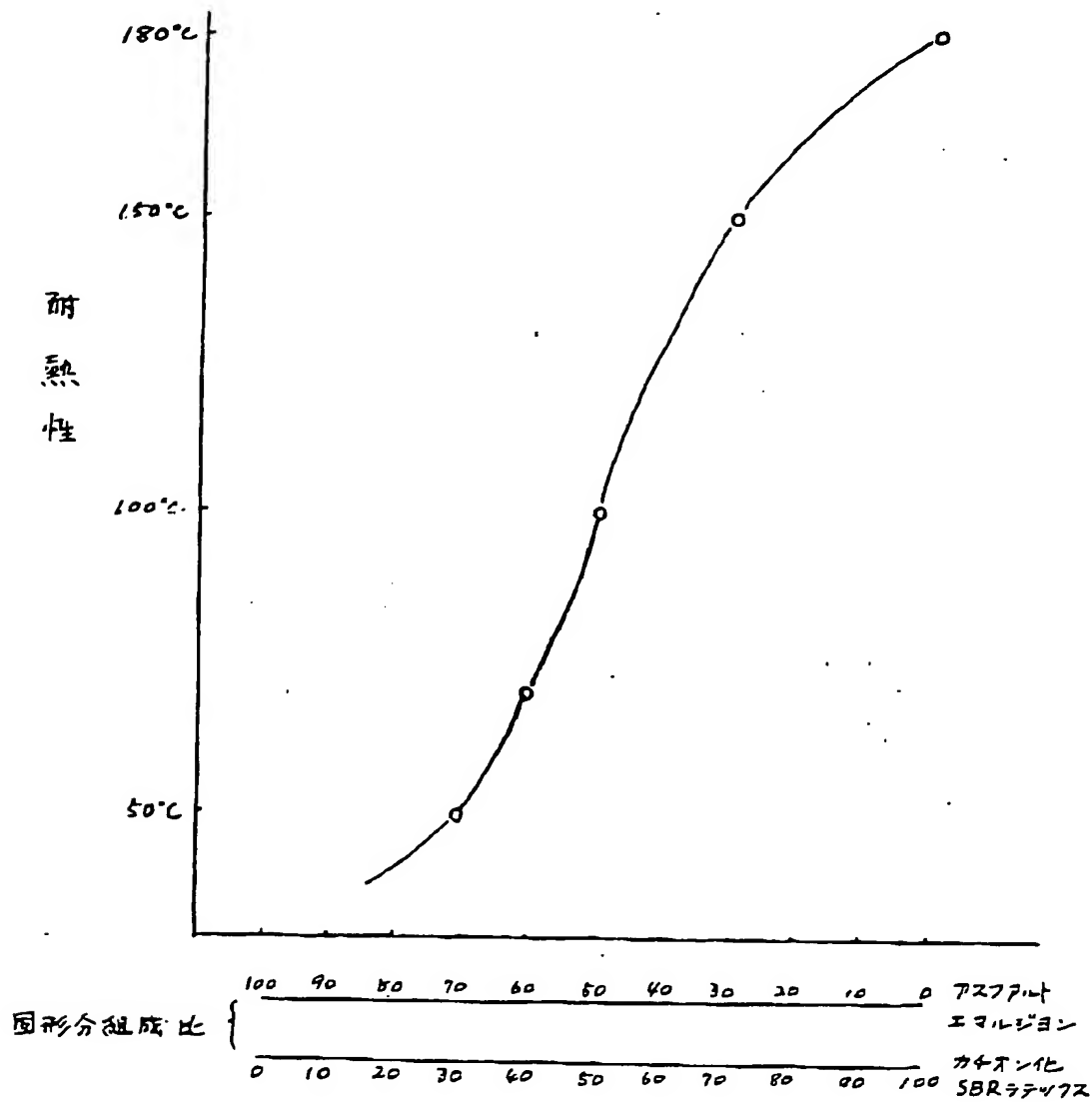
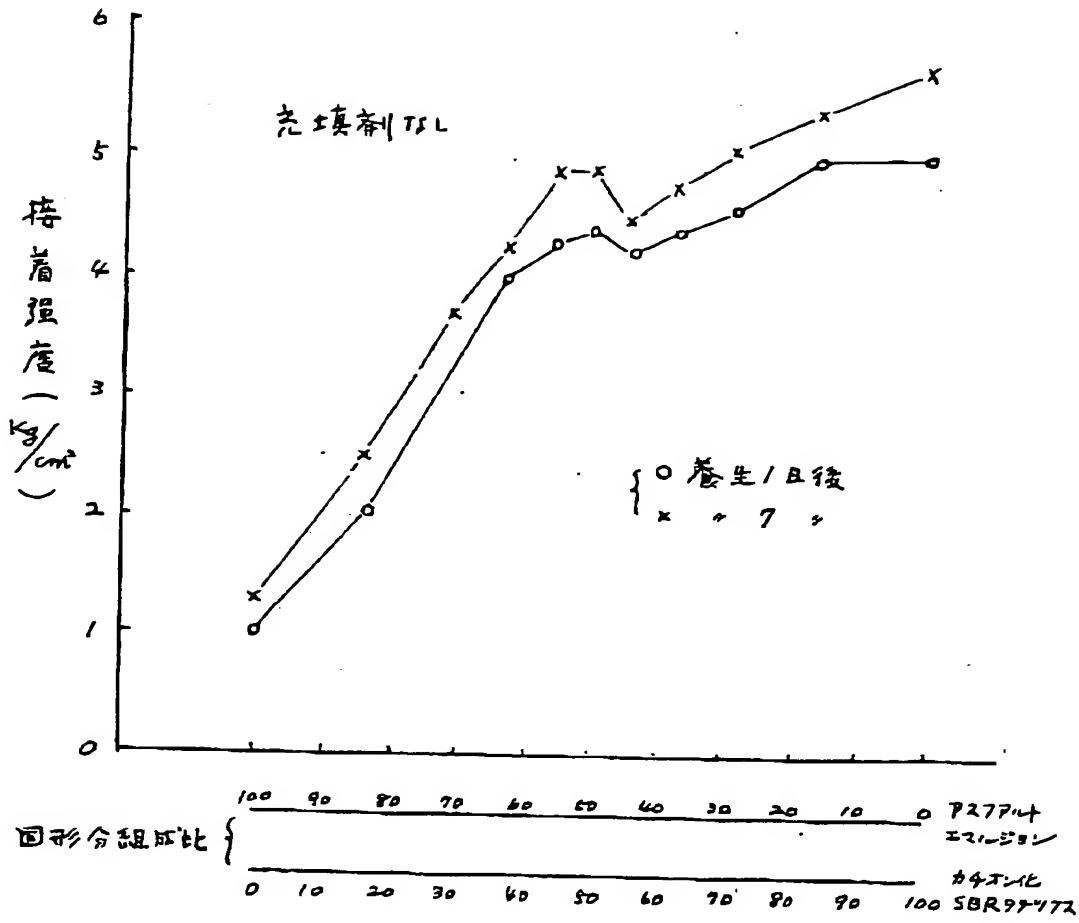
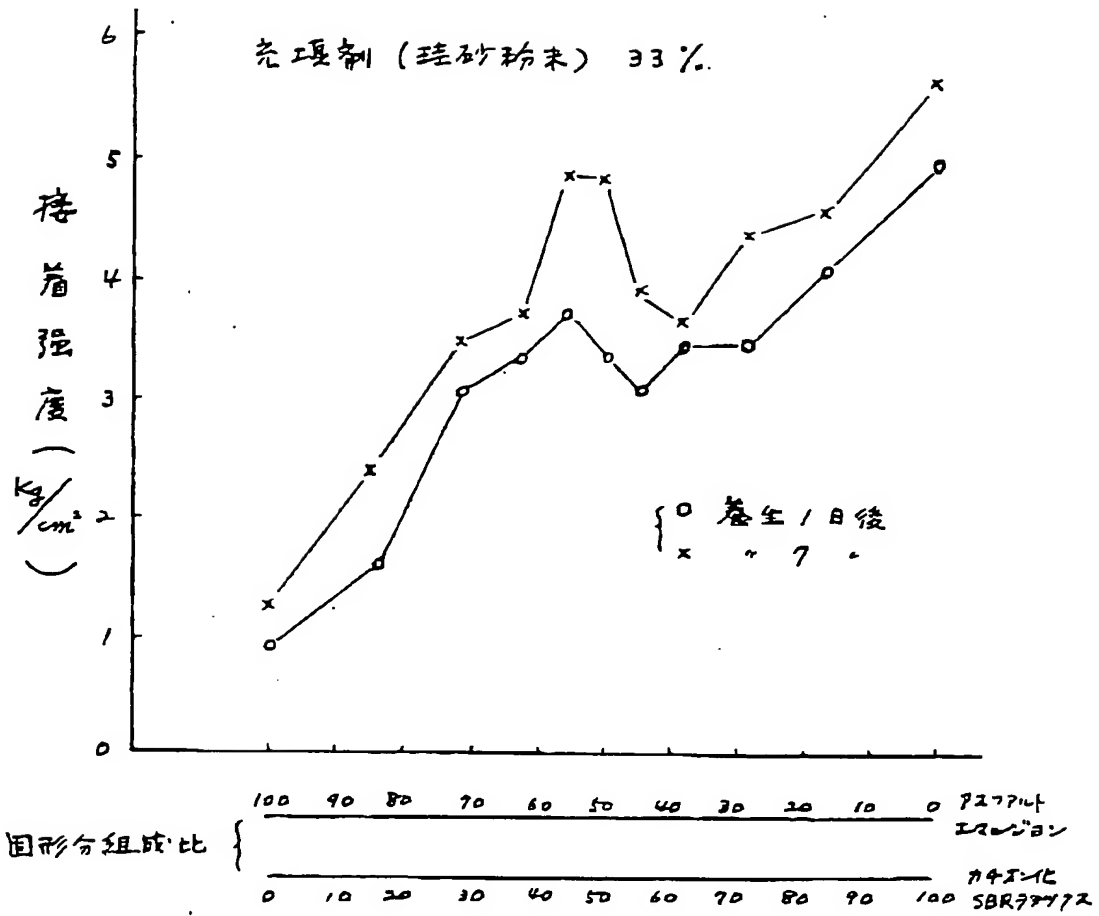


図 2



第3圖



第4図

